

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-357686

(P2000-357686A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000.12.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	B
B 0 8 B 3/08		B 0 8 B 3/08	Z
C 2 3 C 16/44		C 2 3 C 16/44	J
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 Z

審査請求 未請求 請求項の数33 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2000-18265 (P2000-18265)

(22) 出願日 平成12年1月27日 (2000.1.27)

(31) 優先権主張番号 特願平11-18597

(32) 優先日 平成11年1月27日 (1999.1.27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-104873

(32) 優先日 平成11年4月13日 (1999.4.13)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 森田 清之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 大塚 隆

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 上田 路人

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100077931

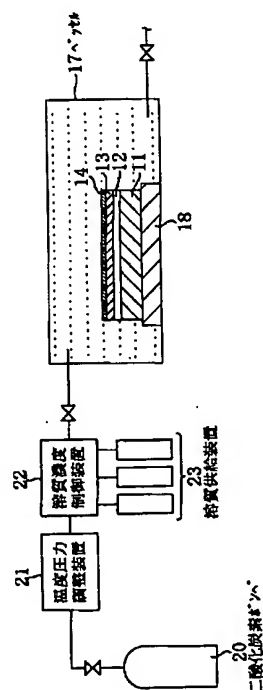
弁理士 前田 弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 異物除去方法、膜形成方法、半導体装置及び膜形成装置

(57) 【要約】

【課題】 低温でCVD膜などから異物を除去するための方法や、被処理物の表面上に高品質の酸化膜、窒化膜、酸窒化膜などを比較的低温で形成するための膜形成方法を提供する。

【解決手段】 Si基板11をベッセル20内に設置する。ベッセル20内に有機金属錯体と超臨界状態の二酸化炭素とを供給して、白金薄膜13の上にBST薄膜14を形成しながら、BST薄膜14の形成時に発生する炭素化合物を除去する。超臨界状態の二酸化炭素に対する炭素化合物の溶解度は非常に高く、かつ超臨界状態の二酸化炭素の粘度が低いことを利用して、BST薄膜14中の炭素化合物を効率良く除去することができる。超臨界状態又は亜臨界状態の水などを利用して、酸化、窒化などの処理を低温で行なって、酸化膜、窒化膜などを形成することもできる。



【特許請求の範囲】

【請求項１】 被処理物の内部の異物を除去する方法であつて、  
上記異物を溶解するための流動体を超臨界状態もしくは亜臨界状態に保持しながら、上記被処理物を上記流動体に接触させて異物を除去することを特徴とする異物除去方法。

【請求項２】 請求項１記載の異物除去方法において、  
上記被処理物は、有機金属又は有機金属錯体を含む原料の反応により生じた第１の物質により構成されており、  
上記異物は、上記有機金属又は有機金属錯体を含む原料の反応により生じた炭素化合物からなる第２の物質であることを特徴とする異物除去方法。

【請求項３】 請求項２記載の異物除去方法において、  
上記被処理物は、有機金属又は有機金属錯体を含む原料をその溶媒に溶解させた状態で形成された膜であることを特徴とする異物除去方法。

【請求項４】 請求項３記載の異物除去方法において、  
上記原料の溶媒は、炭化水素又はハロゲン化炭化水素に属する化合物のうち少なくともいずれか１つの化合物であることを特徴とする異物除去方法。

【請求項５】 請求項４記載の異物除去方法において、  
上記原料は、DPM（ジピバロイルメタナート）基を含む化合物であることを特徴とする異物除去方法。

【請求項６】 請求項１～５のうちいずれか１つに記載の異物除去方法において、  
上記流動体として、二酸化炭素を用いることを特徴とする異物除去方法。

【請求項７】 反応して第１の物質と第２の物質とを発生させる特性を有する原料を用い、上記第１の物質からなる膜を基板上に形成する膜形成方法であつて、  
上記原料と、上記第２の物質を溶解するための溶媒とを準備する工程（ａ）と、  
上記溶媒の温度及び圧力を超臨界状態もしくは亜臨界状態に保持する工程（ｂ）と、  
上記基板を加熱して基板の表面温度を上記原料の反応が可能な温度に保持しながら、上記基板の表面上に上記原料と超臨界状態又は亜臨界状態の溶媒とを接触させて上記第１の物質からなる膜を基板上に形成するとともに、上記第２の物質を上記溶媒に溶解させて除去する工程（ｃ）とを備えていることを特徴とする膜形成方法。

【請求項８】 請求項７記載の膜形成方法において、  
上記溶媒は、超臨界又は亜臨界状態において上記原料を溶解する機能を有するものであることを特徴とする膜形成方法。

【請求項９】 請求項７又は８記載の膜形成方法において、  
上記工程（ａ）においては、上記原料として有機金属又は有機金属錯体を含む化合物を準備することを特徴とする膜形成方法。

【請求項１０】 請求項９記載の膜形成方法において、  
上記工程（ａ）においては、上記有機金属又は有機金属錯体を含む化合物としてDPM（ジピバロイルメタナート）基を含む化合物を準備することを特徴とする膜形成方法。

【請求項１１】 請求項７～１０のうちいずれか１つに記載の膜形成方法において、  
上記工程（ａ）においては、上記溶媒として二酸化炭素を準備することを特徴とする膜形成方法。

【請求項１２】 請求項７～１１のうちいずれか１つに記載の膜形成方法において、  
上記工程（ｃ）では、上記第１の物質からなる膜として、常誘電体膜、強誘電体膜及び金属膜のうちいずれか１つを形成することを特徴とする膜形成方法。

【請求項１３】 請求項１２記載の膜形成方法において、  
上記工程（ｃ）では、結晶状態の上記常誘電体膜、強誘電体膜及び金属膜のうちいずれか１つを形成することを特徴とする膜形成方法。

【請求項１４】 請求項７～１１のうちいずれか１つに記載の膜形成方法において、  
上記基板として、常誘電体膜、強誘電体膜及び金属膜のうち少なくともいずれか１つを有するものを用いることを特徴とする膜形成方法。

【請求項１５】 請求項７～１１のうちいずれか１つに記載の膜形成方法において、  
上記基板として、半導体基板を用いることを特徴とする膜形成方法。

【請求項１６】 請求項７～１１のうちいずれか１つに記載の膜形成方法において、  
上記工程（ｃ）では、上記第１の物質からなる膜として、結晶状態の誘電体膜又は金属膜を形成することを特徴とする膜形成方法。

【請求項１７】 半導体基板の上に、強誘電体層及びゲート電極を有するMIS型半導体装置において、  
上記強誘電体層は、反応して第１の物質と第２の物質とを発生させる原料と、上記第２の物質を溶解するための溶媒とを、溶媒の温度及び圧力を超臨界状態もしくは亜臨界状態に保持しつつ半導体基板の表面に接触させることにより、形成されたものであることを特徴とする半導体装置。

【請求項１８】 請求項１７記載の半導体装置において、  
上記強誘電体層と上記半導体基板との間に設けられた常誘電体層をさらに備え、  
上記常誘電体層は、反応して第１の物質と第２の物質とを発生させる原料と、上記第２の物質を溶解するための溶媒とを、溶媒の温度及び圧力を超臨界状態もしくは亜臨界状態に保持しつつ半導体基板の表面に接触させることにより、形成されたものであることを特徴とする半導

体装置。

【請求項 19】 被処理物の表面上に膜を形成する方法であって、

流動体を超臨界状態もしくは亜臨界状態に保持しながら、上記被処理物を上記流動体に接触させて、上記被処理物の表面上に、上記被処理物中の物質と上記流動体中の物質との反応により生じた反応生成物の膜を形成することを特徴とする膜形成方法。

【請求項 20】 請求項 19 記載の膜形成方法において、

上記流動体として酸素を含んでいる物質を用い、上記被処理物の表面上に、上記被処理物中の物質の酸化膜を形成することを特徴とする膜形成方法。

【請求項 21】 請求項 20 記載の膜形成方法において、

上記流動体として、水、酸素及び亜酸化窒素のうち少なくともいずれか 1 つを用いることを特徴とする膜形成方法。

【請求項 22】 請求項 20 又は 21 記載の膜形成方法において、

上記被処理物としてシリコン層を用い、上記被処理物の表面上にシリコン酸化膜を形成することを特徴とする膜形成方法。

【請求項 23】 請求項 20 又は 21 記載の膜形成方法において、

上記被処理物としてシリコン窒化層を用い、上記被処理物の表面上にシリコン酸窒化膜を形成することを特徴とする膜形成方法。

【請求項 24】 請求項 20～23 のうちいずれか 1 つに記載の膜形成方法において、

上記酸化膜が形成された被処理物をさらに超臨界状態もしくは亜臨界状態の窒素を含む流動体に接触させて、上記酸化膜を酸窒化膜にすることを特徴とする膜形成方法。

【請求項 25】 請求項 21～23 のうちいずれか 1 つに記載の膜形成方法において、

上記流動体として、水、酸素及び亜酸化窒素のうち少なくともいずれか 1 つに加えて酸化促進物質を用いることを特徴とする膜形成方法。

【請求項 26】 請求項 25 記載の膜形成方法において、

上記酸化促進物質として、オゾン ( $O_3$ )、過酸化水素 ( $H_2O_2$ )、二酸化窒素 ( $NO_2$ ) 及び一酸化窒素 ( $NO$ ) のうち少なくともいずれか 1 つを用いることを特徴とする膜形成方法。

【請求項 27】 請求項 20～23 のうちいずれか 1 つに記載の膜形成方法において、

上記流動体として、酸素を含む物質に加えて塩素を含む物質を用いることを特徴とする膜形成方法。

【請求項 28】 請求項 27 記載の膜形成方法におい

て、

上記塩素を含む物質として、塩化水素、塩素、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム及びその他の金属塩化物のうち少なくともいずれか 1 つを用いることを特徴とする膜形成方法。

【請求項 29】 請求項 20～23 のうちいずれか 1 つに記載の膜形成方法において、

上記流動体として、酸素を含む物質に加えてアルカリ金属イオンを生ぜしめる物質を用いることを特徴とする膜形成方法。

【請求項 30】 請求項 19 記載の膜形成方法において、

上記流動体として、窒素を含んでいる物質を用い、上記被処理物の表面上に、上記被処理物中の物質の窒化膜を形成することを特徴とする膜形成方法。

【請求項 31】 請求項 30 記載の膜形成方法において、

上記流動体として、窒素、アンモニア及びアミン系物質のうち少なくともいずれか 1 つを用いることを特徴とする膜形成方法。

【請求項 32】 請求項 30 又は 31 記載の膜形成方法において、

上記被処理物としてシリコン層を用い、上記被処理物の表面上にシリコン窒化膜を形成することを特徴とする膜形成方法。

【請求項 33】 基板上に有機金属又は有機金属錯体を含む原料の反応により生じる第 1 の物質の膜を形成するための膜形成装置であって、

上記基板を設置するためのベッセルと、

上記原料及び原料の反応により生じた第 2 の物質を溶解するための溶媒を貯蔵する貯蔵装置と、

上記溶媒を超臨界状態もしくは亜臨界状態に保持するよう上記溶媒の温度及び圧力を調整する温度圧力調整装置と、

上記原料を上記ベッセルに供給するための原料供給装置と、

上記原料供給装置から供給される原料を上記溶媒に溶解させて原料の濃度を制御する原料濃度制御装置と、

上記基板の表面温度を上記原料の反応が可能な温度に維持する基板温度制御機構とを備えていることを特徴とする膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超臨界状態もしくは亜臨界状態の媒体を用いて、異物を除去する方法、あるいは、シリコン酸化膜、強誘電体膜等の誘電体膜を形成するための膜形成方法、半導体装置及び膜形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器が高機能化され、電子機

器内で扱うデータ量が増大するに従い、DRAM (Dynamic Random Access Memory) に代表される容量絶縁膜を備えた大容量のメモリが必要となっている。一方、電子機器の小型化の要請に沿ってメモリの占有面積の増大はできる限り避けなければならない。従って、占有面積の増大を回避しながら大容量のメモリを実現するためには、単位セル面積を縮小しても誤動作を生じないよう、容量絶縁膜を構成する絶縁性材料の単位面積当たりの容量値を確保する必要があり、高誘電率材料や強誘電率材料により構成される容量絶縁膜の使用が検討されてきている。

【0003】例えば、高誘電率材料としては、Ba-Sr-Ti-O系 (BST)、Pb-Zr-Ti-O系 (PZT) などがある。この場合、1ギガビットクラス以上の容量を有するDRAM実現のためには、セル面積を縮小するため、例えば微小な凹凸を形成して単位面積当たりの蓄積電荷量を確保しながら、キャパシタ面積を小さくする、といったセルの3次元化などの工夫が必要となる。また、強誘電体材料は、誘電体の自己残留分極を利用したものであって、例えばSr-Bi-O系 (SBO)、Sr-Ta-Nb-O系 (STN) などがある。この場合には、段差上への均一な薄膜形成がネックとなっている。

【0004】すなわち、上述の高誘電体材料や強誘電体材料のいずれを用いる場合にも、これらの材料からなる膜を微少な段差上にカバレッジよく形成できる技術の開発が求められている。その場合、スパッタリング法などに比べ、CVD法は比較的良好なカバレッジを発揮することが特徴であることから、CVD法によって良好な誘電体特性を有する膜を形成するための研究開発が盛んである。

【0005】ここで、上述のBST膜やPZT膜などをCVD法によって形成する際には、原料として形成しようとする膜を構成する金属元素の有機金属錯体を用い、酢酸ブチルやTHF (テトラヒドロフラン) 等の溶媒に溶解させた後、有機金属錯体を気化させて反応室内に導入し、加熱した基板上的における有機金属錯体の反応を利用して膜を形成する熱CVD法、あるいは、反応室内でプラズマを発生させて基板上における有機金属錯体の反応をアシストさせるプラズマCVD法が用いられている。この時、原料を所定の比に混合するために、溶液状態で混合した後気化する方法や、各原料と溶媒を気化させた後所定の割合で混合する方法が取られている。例えば、CVD法によりBST膜を成膜するための有機金属錯体として、Ba (DPM)<sub>2</sub>、Sr (DPM)<sub>2</sub>、Ti (O-iPr)<sub>2</sub> (DPM)<sub>2</sub> を用い (ここでDPMはジピバロイルメタナートの省略名である)、これらの原料を溶媒である酢酸ブチルなどにそれぞれ常温で溶解させ、所定の量比で混合した後、220℃程度に熱した気化器で気化させ反応室内に導入する。基板は400℃

～700℃程度の温度に加熱されており、基板上で反応を生じさせ、BST膜を形成している。

【0006】なお、このような有機金属錯体は、多量体を形成しやすく、気化温度の変化や分解を生じやすいため、多量体化を防ぐために、テトラグリム基等のアダクトと呼ばれるものを配位させ、立体障害を生じせしめて多量体化を防ぐことが行われている。

【0007】また、近年、相補型MOS (CMOS) トランジスタを用いたCMOS型LSIの微細化が進み、最近では0.25μmルールCMOS型LSIが実用化されている。MOSトランジスタは、ゲート、ソース、ドレイン及び半導体基板という4端子を有する素子である。そして、ゲート電極と半導体基板との間はゲート絶縁膜が介在することによって電気的に絶縁されており、ゲート電極の電位によって半導体基板内のゲート絶縁膜直下の領域 (チャネル領域) に誘起されるキャリアの量に変化し、ドレイン電流の大きさが変化する。MOS素子は、このような原理によって、ソース・ドレイン間の電流値の制御や、ソース・ドレイン間の電流のオン・オフの制御が可能な素子である。

【0008】その場合、共通のMOSトランジスタ内において、ゲート電極と他の端子 (ソース、ドレイン、基板) との間にリーク電流が発生してはならないのが原則である。このため、ゲート絶縁膜は非常に高い絶縁性能や信頼性を要求されている。例えば、0.5μmルールのCMOS型LSIに配置されるMOSトランジスタにおいては、ゲート絶縁膜の厚みは約10nmであり、トランジスタの動作時にゲート電極に印加される電界は3～4MV/cmである。この場合、最大定格電界は8MV/cm程度となるので、ゲート絶縁膜の絶縁破壊耐圧としては約10MV/cmが必要である。また、ゲート絶縁膜のTDDB試験などにおいても、10年間信頼性を保つことができるという保証が必要である。

【0009】以上のような過酷な条件を満足させるため、従来より、MOSトランジスタのゲート絶縁膜として良質のシリコン酸化膜が用いられてきた。このシリコン酸化膜の形成方法としては、シリコン基板を電気炉内に設置し、酸素もしくは水蒸気を電気炉内に導入して800～900℃に加熱することにより、シリコン基板上にシリコン酸化膜を成長させるといういわゆる熱酸化法が主として用いられている。このシリコン酸化膜の成長に続いて、窒素ガス等の非酸化性ガス中において、その後トランジスタの完成までに通過する全てのプロセスのうちの最高温度と同じ温度における焼きしめを行う場合もある。このような工夫によって、上述のような高い信頼性を満足させるゲート絶縁膜が形成されてきた。

【0010】また、ゲート絶縁膜以外でも、良質の絶縁膜が要求される部分がある。例えば、ゲート電極とソース・ドレイン領域とが自己整合的に形成できるように、ゲート電極には多結晶シリコン (poly-Si) が用いら

れてきた。その場合、ポリシリコン膜をパターンニングしてゲート電極を形成した後、ゲート電極の周辺部分と半導体基板との間にリーク電流が発生するのを防止するために、ゲート電極の表面にシリコン酸化膜からなる絶縁保護用絶縁膜を形成するが、この時に形成される絶縁保護用絶縁膜もゲート絶縁膜と同等の性能を要求される。

【0011】さらに、MOSトランジスタ以外のMOS素子、例えば、半導体基板を下部電極としポリシリコン電極を上部電極として両者の間に容量絶縁膜を介在させて構成されるMOS型キャパシタにおいても、容量絶縁膜にはゲート絶縁膜と同等の高い性能が要求される。MOS素子としてのトレンチ型キャパシタやMIMキャパシタであるDRAMメモリセルにおけるストレージノード上に形成される容量絶縁膜などにおいても同様である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のようなCVD原料を用いた場合、得られた誘電体膜中に炭素化合物が多量に残留していることが判明している。そして、残留している炭素化合物は、誘電体膜の誘電率を低下させたり、リーク（もれ）電流を増大させるというように、誘電体膜を有する半導体装置の電気特性に影響を与えるという不具合がある。さらに、残留している炭素化合物が可動イオンとなり、キャパシタの動作時に電界によって移動し、界面などに偏析すると、誘電体膜の信頼性の劣化をきたすおそれもある。

【0013】一方、誘電体膜に800℃以上の高温熱処理を施すことにより、誘電体膜中の炭素化合物を除去することが可能である。しかし、このような高温熱処理を施すと、基板上に既に形成されているMOSトランジスタ等の特性が変動するため、プロセス上800℃以上の高温熱処理を施すことは半導体装置の特性上の不具合を招く原因となる。また、処理効率も低いという不具合もある。

【0014】なお、このような不具合は、半導体装置の誘電体膜に限らず半導体装置の他の部材や、半導体装置以外の部材についても同様に生じうる。

【0015】また、上記従来の技術のように、熱酸化法によってゲート絶縁膜、絶縁保護用酸化膜あるいは容量絶縁膜などを形成する方法によると、MOS素子が今後さらに微細化されたり、高い性能を要求されたときに対応できないという不具合がある。

【0016】特に、シリコン基板や、シリコン基板上に形成された多結晶シリコンを熱酸化法によって酸化する工程で、熱酸化時に高温に保持されることによって、シリコン基板やゲート電極に導入された不純物の分布状態が変化して、トランジスタの性能が劣化することが大きな問題となっている。一般に、熱酸化法による酸化工程においては、シリコン基板が800℃以上の高温に保持されるが、このような高温状態においてはシリコン基板

中に導入された不純物の拡散が生じる。このため、設計通りの不純物の分布状態を保つことができず、トランジスタの性能が劣化する。また、DRAMメモリセルの容量絶縁膜を形成する場合のようにソース・ドレイン領域の形成後に熱酸化を行う場合には、ソースドレイン領域形成のためにドーパされた不純物が拡散するために、浅い拡散層が形成できず、MOS素子の微細化に大きな障害となっている。さらに、デュアルゲート型CMOSトランジスタにおいては、pチャネル型MOSトランジスタのゲート電極にドーパされたボロンが熱処理によって拡散してゲート電極から半導体基板やゲート絶縁膜に侵入することによるトランジスタの性能の劣化が問題となっている。

【0017】ここで、従来の熱酸化法によっては、600℃以下の低温で良好な絶縁特性を有するシリコン酸化膜を形成することは困難である。これは、この温度領域におけるシリコンの酸化速度が極めて遅いからである。酸化速度を速めるには、水蒸気の圧力を大きくすれば良く、10気圧以下での高圧酸化などが行われていた（坪内他 電子部品材料研究会資料 CPM-79-36(1979) 電子通信学会）が、この圧力領域では600℃以下においては実用的な酸化速度は得られない。

【0018】また、シリコン酸化膜に代えてシリコン窒化膜やシリコン酸窒化膜を用いる試みもなされているが、シリコンの窒化工程も酸化工程と同様に高い温度に基板を保持する必要があるため、上述のような不具合がある。

【0019】本発明の第1の目的は、ある物質の内部に存在する異物を効率よく除去する手段を講ずることにより、特性の優れた誘電体膜などの形成に用いることができる異物除去方法、この異物除去方法を利用した膜形成方法及び膜形成装置を提供することにある。

【0020】本発明の第2の目的は、半導体基板内などに導入した不純物の拡散が生じない程度の低温で高品質の絶縁膜を形成する手段を講ずることにより、半導体基板を高温に保持するようなプロセスをできるだけ低減し、もって、高い性能を有する半導体装置を供するための膜形成方法を提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明の異物除去方法は、被処理物の内部の異物を除去する方法であって、上記異物を溶解するための流動体を超臨界状態もしくは亜臨界状態に保持しながら、上記被処理物を上記流動体に接触させて異物を除去する方法である。

【0022】この方法により、流動体が超臨界状態もしくは亜臨界状態においては異物を溶解する機能を顕著に高めることを利用して、被処理物内部の異物を効率よく除去することができる。その場合、超臨界状態や亜臨界状態にするための温度は、一般的に比較的低温であるので、被処理物の温度をそれほど高い温度に加熱しなくて

も異物を容易に除去することができる。従って、高温にすると品質が劣化する性質を有する被処理物についても、品質の劣化を招くことなく異物を除去することが可能となる。また、高い処理効率により異物の除去に要する時間も短い。

【0023】上記異物除去方法において、上記被処理物が有機金属又は有機金属錯体を含む原料の反応により生じた第1の物質により構成されており、上記異物が上記有機金属又は有機金属錯体を含む原料の反応により生じた炭素化合物からなる第2の物質である場合には、被処理物の温度をそれほど高い温度に加熱しなくても炭素化合物を容易に除去することができる。特に、有機金属又は有機金属錯体を含む原料の反応（一般的にMOCVD法）によって生じた被処理物は、炭素化合物を多く含んでいるが、かかる場合にも、被処理物が高温になることに起因する品質の劣化の少ない、かつ炭素化合物の少ないものを得ることが可能となる。

【0024】上記被処理物が、有機金属又は有機金属錯体を含む原料をその溶媒に溶解させた状態で形成された膜である場合には、特に炭素化合物が残存しやすいが、かかる場合にも効率よく炭素化合物を除去することが可能となる。

【0025】上記原料の溶媒が、炭化水素又はハロゲン化炭化水素に属する化合物のうち少なくともいずれか1つの化合物である場合には、炭化水素又はハロゲン化炭化水素が膜中に残っていることが多いが、かかる場合にも、膜中の炭化水素又はハロゲン化炭化水素を効率よく除去することが可能となる。

【0026】また、上記原料がDPM（ジピバロイルメタナート）基を含む化合物である場合には、高誘電率材料であるBSTなどの膜が形成され、しかも膜内にはメトキシ基などを構成する多くの炭素化合物が残っているが、かかる場合にも、炭素化合物を効率よく除去することが可能となる。

【0027】上記異物除去方法において、上記流動体として、二酸化炭素を用いることにより、超臨界状態もしくは亜臨界状態の二酸化炭素中では、炭素化合物などの異物が高い溶解度を示すことを利用して、異物の除去能力を顕著に発揮することが可能となる。

【0028】本発明の第1の膜形成方法は、反応して第1の物質と第2の物質とを発生させる特性を有する原料を用い、上記第1の物質からなる膜を基板上に形成する膜形成方法であって、上記原料と上記第2の物質を溶解するための溶媒とを準備する工程（a）と、上記溶媒の温度及び圧力を超臨界状態もしくは亜臨界状態に保持する工程（b）と、上記基板を加熱して基板の表面温度を上記原料の反応が可能な温度に保持しながら、上記基板の表面に上記原料と超臨界状態又は亜臨界状態の溶媒とを接触させて、上記第1の物質からなる膜を基板上に形成するとともに、上記第2の物質を上記溶媒に溶解させ

て除去する工程（c）とを備えている。

【0029】この方法により、溶媒が超臨界状態又は亜臨界状態では特にその機能を高めることを利用して、第1の物質からなる膜を形成しながらその膜内に混入しようとする第2の物質を溶媒中に溶解させることが可能となる。従って、後に第2の物質を除去するための処理を行わなくても、第1の物質のみからなる膜を形成することが可能となる。

【0030】上記溶媒は、超臨界又は亜臨界状態において上記原料を溶解する機能を有するものであることが好ましい。

【0031】上記工程（a）では、上記原料として有機金属又は有機金属錯体を含む化合物を準備することにより、低温で膜を形成できるので、高温で劣化する特性を有する部材が基板に設けられている場合にも、その部材の特性の劣化を抑制することができる。

【0032】その場合、上記工程（a）では、上記有機金属又は有機金属錯体を含む化合物としてDPM（ジピバロイルメタナート）基を含む化合物を準備することにより、高誘電率膜であるが炭素化合物が混入しやすいBST膜が形成されるので、本発明を適用する効果が特に大きい。

【0033】また、上記工程（a）では、上記溶媒として二酸化炭素を準備することが好ましい。

【0034】上記工程（c）では、上記第1の物質からなる膜として、常誘電体膜、強誘電体膜及び金属膜のうちいずれか1つを形成することができる。

【0035】上記工程（c）では、結晶状態の上記常誘電体膜、強誘電体膜及び金属膜のうちいずれか1つを形成することもできる。

【0036】上記基板としては、常誘電体膜、強誘電体膜及び金属膜のうち少なくともいずれか1つを有するものを用いることにより、第1の膜形成方法をMFISET、MFMISFET等の製造工程に利用することができる。

【0037】上記基板として、半導体基板を用いることにより、第1の膜形成方法をMISFET等の製造工程に利用することができる。

【0038】上記工程（c）では、上記第1の物質からなる膜として、結晶状態の誘電体膜又は金属膜を形成することにより、その上に結晶性の高い強誘電体膜などを形成することが可能になる。

【0039】本発明の半導体装置は、半導体基板の上に、強誘電体層及びゲート電極を有するMIS型半導体装置であって、上記強誘電体層は、反応して第1の物質と第2の物質とを発生させる原料と、上記第2の物質を溶解するための溶媒とを、溶媒の温度及び圧力を超臨界状態もしくは亜臨界状態に保持しつつ半導体基板の表面に接触させることにより、形成されたものである。

【0040】これにより、結晶性の高い強誘電体層、つ



まり、残留分極量が大きい、あるいはロットごとの残留分極特性のばらつきの小さい強誘電体膜が得られるので、強誘電体層を利用した例えば不揮発性メモリデバイスの情報保持特性が向上することになる。

【0041】上記強誘電体層と上記半導体基板との間に設けられた常誘電体層をさらに備えている場合には、上記常誘電体層を、反応して第1の物質と第2の物質とを発生させる原料と、上記第2の物質を溶解するための溶媒とを、溶媒の温度及び圧力を超臨界状態もしくは亜臨界状態に保持しつつ半導体基板の表面に接触させることにより、形成されたものとする事により、結晶性の常誘電体層が得られ、その上に設けられる強誘電体層の結晶性もより向上することになる。

【0042】本発明の第2の膜形成方法は、被処理物の表面上に膜を形成する方法であって、流動体を超臨界状態もしくは亜臨界状態に保持しながら、上記被処理物を上記流動体に接触させて、上記被処理物の表面上に、上記被処理物中の物質と上記流動体中の物質との反応により生じた反応生成物の膜を形成する方法である。

【0043】この方法により、流動体が超臨界状態もしくは亜臨界状態においては、気体状態において被処理物と反応性を有する物質を高い濃度で被処理物の表面に接触させることができるため、薄膜形成を効率よく行うことができる。その場合、流動体を超臨界状態や亜臨界状態にするための温度は、一般的に比較的低温であるので、被処理物の温度をそれほど高い温度に加熱しなくても膜を形成することができる。従って、高温にすると品質が劣化する性質を有する被処理物についても、品質の劣化を招くことなく膜を形成することが可能となる。また、超臨界状態における条件を適宜制御することにより、高い処理効率を実現することが容易であり、その場合には膜を形成するのに要する時間も短い。

【0044】例えば、臨界温度(374℃)以上かつ臨界圧力22.04MPa(217.6atm)以上に保持された超臨界状態の水は、水自身が酸化剤であると共に、周囲の酸素等多くの酸化剤を溶解する。よって、原理的に超臨界状態の水の中で多くの物質の燃焼(酸化)が可能となることがわかっている。この超臨界状態の水をSi基板の表面に接触させると、従来の熱酸化法よりも多くの酸化剤をSi基板の表面に供給することができるため、600℃以下の低温でシリコン酸化膜を形成することができる。そして、この方法で形成されるシリコン酸化膜は、酸化の機構が自然酸化膜の形成機構とは異なっているので、ポーラスで絶縁耐性の低い自然酸化膜とは異なり、良好な絶縁特性を有している。

【0045】上記流動体として酸素を含んでいる物質を用い、上記被処理物の表面上に、上記被処理物中の物質の酸化膜を形成することができる。

【0046】その場合、上記流動体として、水、酸素及び亜酸化窒素のうち少なくともいずれか1つを用いるこ

とができる。

【0047】また、上記被処理物としてシリコン層を用いる場合には、上記被処理物の表面上にはシリコン酸化膜が形成され、上記被処理物としてシリコン窒化層を用いる場合には、上記被処理物の表面上にシリコン酸窒化膜が形成される。

【0048】さらに、上記酸化膜が形成された被処理物をさらに超臨界状態もしくは亜臨界状態の窒素を含む流動体に接触させて、上記酸化膜を酸窒化膜にすることもできる。

【0049】上記流動体として、水、酸素及び亜酸化窒素のうち少なくともいずれか1つに加えて酸化促進物質を用いることにより、酸化-エッチングの平衡状態を酸化反応が優勢となる状態に確実に保持することができる。

【0050】上記酸化促進物質として、例えばオゾン( $O_3$ )、過酸化水素( $H_2O_2$ )、二酸化窒素( $NO_2$ )及び一酸化窒素( $NO$ )のうち少なくともいずれか1つを用いることができる。

【0051】上記流動体として、酸素を含む物質に加えて塩素を含む物質を用いることによっても、酸化-エッチングの平衡状態を酸化反応が優勢となる状態に確実に保持することができる。

【0052】上記塩素を含む物質として、例えば塩化水素、塩素、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム及びその他の金属塩化物のうち少なくともいずれか1つを用いることができる。

【0053】上記流動体として、酸素を含む物質に加えてアルカリ金属イオンを生ぜしめる物質を用いることによっても、酸化-エッチングの平衡状態を酸化反応が優勢となる状態に確実に保持することができる。

【0054】上記流動体として、窒素を含んでいる物質を用い、上記被処理物の表面上に、上記被処理物中の物質の窒化膜を形成することもできる。

【0055】その場合、上記流動体として、窒素、アンモニア及びアミン系物質のうち少なくともいずれか1つを用いることができる。

【0056】また、上記被処理物としてシリコン層を用いる場合には、上記被処理物の表面上にはシリコン窒化膜が形成される。

【0057】本発明の膜形成装置は、基板上に有機金属又は有機金属錯体を含む原料の反応により生じる第1の物質の膜を形成するための膜形成装置であって、上記基板を設置するためのベッセルと、上記原料及び原料の反応により生じた第2の物質を溶解するための溶媒を貯蔵する貯蔵装置と、上記溶媒を超臨界状態もしくは亜臨界状態に保持するよう上記溶媒の温度及び圧力を調整する温度圧力調整装置と、上記原料を上記ベッセルに供給するための原料供給装置と、上記原料供給装置から供給される原料を上記溶媒に溶解させて原料の濃度を制御する

原料濃度制御装置と、上記基板の表面温度を上記原料の反応が可能な温度に維持する基板温度制御機構とを備えている。

【0058】これにより、上述のような好ましくない物質の混入を排除しながら第1の物質からなる膜を形成する機能を有する膜形成装置が得られる。

【0059】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態における薄膜形成方法及び薄膜形成装置について図面を参照しながら説明する。

【0060】（第1の実施形態）図1（a）～（d）は、本発明の第1の実施形態による薄膜形成方法の工程を示す部分断面図である。

【0061】まず、図1（a）に示す工程において、例えば半導体基板であるp型のSi基板11上に、熱酸化法により、厚みが400nmの素子分離用シリコン酸化膜12を形成する。

【0062】次に、図1（b）に示す工程で、素子分離用シリコン酸化膜12の上に、キャパシタの下部電極としての厚みが約500nmの白金薄膜13を形成する。

【0063】さらに、図1（c）に示す工程で、白金薄膜13の上に、キャパシタの容量絶縁膜として機能する厚みが約100nmのBST薄膜14を形成する。

【0064】ここで、BST薄膜14は、溶液気化CVD法により、以下のように形成することができる。まず、原料物質であるBa(DPM)<sub>2</sub>、Sr(DPM)<sub>2</sub>、Ti(O-iPr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>を、溶媒である酢酸ブチルや、THF（テトラヒドロフラン）等にそれぞれ溶解させる。次に、これらの溶液を所定の量比で混合した後、約220℃に熱した気化器で気化させ、気化させた気体を400℃～700℃程度の温度に加熱した基板（白金薄膜13等が形成された基板）と接触させる。この処理により、白金薄膜13上にBST薄膜14が形成される。前述の通り、この時点ではBST薄膜14中に多くの炭素化合物が存在する。

【0065】次に、図1（d）に示す工程において、基板を高压容器であるベッセル15内に設置する。ベッセル15内には二酸化炭素を充填させて、ベッセル15内の温度を二酸化炭素の臨界温度T<sub>c</sub>（≒31.2℃）以上に（本実施形態では、約100℃）、かつ圧力を二酸化炭素の臨界圧力P<sub>c</sub>（≒7.37MPa（≒72.8atm））以上に（本実施形態では、約8.10MPa（≒80atm））保持する。この状態では、ベッセル15内の二酸化炭素は全て超臨界状態となっている。超臨界状態の二酸化炭素に対する有機物つまり炭素化合物の溶解度は非常に高く、かつ超臨界状態の二酸化炭素の粘度は低いため、BST薄膜14中の炭素化合物を効率良く除去することができる。

【0066】この時、ベッセル15内の温度は二酸化炭素の臨界温度T<sub>c</sub>（=31.2℃）以上であればよいた

め、通常の熱処理に比較して非常に低温で膜中の炭素化合物を効率良く除去することが可能となる。本実施形態においては、100℃、8.10MPa（≒80atm）で30分間Si基板11をベッセル15内に設置することで、BST薄膜14中の炭素化合物量を低減することができる。

【0067】その結果、BST薄膜14の誘電率が30%だけ向上し、リーク（漏れ）電流を50%低減することができる。

【0068】図2は、二酸化炭素や水等の状態図を示す。同図において、横軸は温度を表し縦軸は圧力を表している。温度が臨界温度T<sub>c</sub>で圧力が臨界圧力P<sub>c</sub>の点（T<sub>c</sub>、P<sub>c</sub>）が臨界点である。温度が臨界温度T<sub>c</sub>以上で圧力が臨界圧力P<sub>c</sub>以上の範囲が超臨界領域R<sub>cp</sub>である。温度が臨界温度T<sub>c</sub>以上で圧力が臨界圧力P<sub>c</sub>よりもやや低い範囲及び圧力が臨界圧力P<sub>c</sub>以上で温度が臨界温度T<sub>c</sub>よりもやや低い範囲が亜臨界領域R<sub>pcp</sub>である。この超臨界領域R<sub>cp</sub>においては、二酸化炭素や水等が気体、液体、固体とは異なる相である超臨界状態（超臨界流動体）となっており、気体、液体、固体などとは異なる性質を示すことが知られている。

【0069】図3は、40℃（>T<sub>c</sub>）の純二酸化炭素中におけるカリオフィレンの溶解度の圧力依存性を示す図である。同図において、横軸は圧力（MPa）を表し、縦軸は溶解度（mg/NL）を表している。ただし、二酸化炭素CO<sub>2</sub>の1NLとは、0.1MPa（1bar）、20℃における1000cm<sup>3</sup>の二酸化炭素量（重量は1.78g）を表している。同図に示すように、臨界圧力P<sub>c</sub>を越えるとカリオフィレンの溶解度が急激に上昇し、さらに圧力を高くすると溶解度が臨界圧力P<sub>c</sub>における溶解度の100倍以上に高くなることがわかる。

【0070】本実施形態においては、超臨界状態の二酸化炭素を用いてBST薄膜14中の炭素化合物を除去するための処理を行なったが、本発明はかかる実施形態に限定されるものではない。つまり、上記亜臨界状態においても、炭素化合物の溶解度は通常の状態に比べるとかなり向上することが期待できる。すなわち、形成する薄膜、基板、基板上の部材などにおける温度、圧力の制約がある場合は、温度あるいは圧力のどちらか一方が臨界点を越えた範囲である亜臨界領域R<sub>pcp</sub>の二酸化炭素を用いてもよい。

【0071】また、本実施形態においては、超臨界流動体として二酸化炭素を用いたが、二酸化炭素以外の物質であっても炭素化合物を溶解する機能が高い物質であれば、炭素化合物を溶解するための超臨界流動体として用いることができる。例えば、温度及び圧力の制約がなければ、水（臨界温度T<sub>c</sub>：約374.3℃、臨界圧力P<sub>c</sub>：約22.04MPa（約217.6atm））を用いることができる。



【0072】さらに、超臨界流動体又は亜臨界流動体に、適量のエントレーナ（抽出助剤）として例えばエタノール、オクタンなどを混入すると、温度や圧力条件によつてはさらに炭素化合物の除去効果が向上する。

【0073】また、本実施形態の方法は、半導体装置の誘電体膜だけでなく、半導体装置中の導体膜、半導体基板中の異物を除去するためにも適用できるし、半導体装置以外の部材についても適用できる。これらについても、上述の作用効果を発揮できることがあるからである。

【0074】（第2の実施形態）次に、第2の実施形態では、超臨界流動体中でCVD法により薄膜を形成する技術について説明する。

【0075】図4は、第2の実施形態における超臨界流動体中での薄膜形成を行なう薄膜形成装置の構造を概略的に示す部分断面図である。

【0076】図4に示すように、薄膜形成装置には、基板上にCVD法による薄膜を形成するためのベッセル17と、基板を加熱するための加熱機構付き試料台18とが設けられている。そして、この加熱機構付き試料台18の上にSi基板11が設置されている。本実施形態においては、Si基板11の上に、厚みが400nmの素子分離用シリコン酸化膜12と、キャパシタの下部電極としての厚みが約500nmの白金薄膜13とが予め形成されている。

【0077】また、ベッセル17に超臨界流動体や溶質を供給するための供給系として、超臨界流動体の材料である二酸化炭素を供給するためのポンペ20と、二酸化炭素を超臨界領域又は亜臨界領域にするよう温度又は圧力を制御するための温度圧力調整装置21と、基板上に形成する薄膜の原料となる溶質の濃度を調節するための溶質濃度制御装置22と、溶質濃度制御装置22に溶質を供給するための溶質供給装置23とが設けられている。

【0078】温度圧力調整装置21は、ポンペ20と配管を介して接続され、ポンペ20から供給される液体もしくは気体の二酸化炭素の温度及び圧力を二酸化炭素の臨界温度（31.2℃）以上に、圧力を二酸化炭素の臨界圧力（=7.37MPa（≒72.8atm））以上にして、ベッセル17に供給するための超臨界状態の二酸化炭素を生成するものである。ただし、上述のように二酸化炭素を亜臨界領域R<sub>pcp</sub>に保持してもよい。

【0079】溶質供給装置23は、基板上に形成されるBST薄膜を構成する材料であるBa(DPM)<sub>2</sub>、Sr(DPM)<sub>2</sub>、Ti(O-iPr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>をそれぞれ内蔵する3つの容器を備えている。

【0080】溶質濃度制御装置22は、温度圧力調整装置21及び溶質供給装置23と配管を介して接続されており、溶質供給装置23から供給される固体もしくは液体材料を溶質として超臨界状態の二酸化炭素中に溶解

し、所定の濃度に制御して、ベッセル17に供給するものである。

【0081】そして、以下の順序でBST薄膜14の形成とBST薄膜14中の炭素化合物の除去とが行なわれる。溶質濃度制御装置22において、温度圧力調整装置21から供給される超臨界状態の二酸化炭素と、溶質供給装置23から供給される溶質との混合割合が制御される。ここでは、超臨界状態の二酸化炭素中におけるBa(DPM)<sub>2</sub>、Sr(DPM)<sub>2</sub>、Ti(O-iPr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>の濃度が各々0.1モル/リットルの濃度に制御される。

【0082】ベッセル17内においては、加熱機構付き試料台18により、基板が650℃に制御される。そして、溶質濃度制御装置22から供給される有機金属錯体であるBa(DPM)<sub>2</sub>、Sr(DPM)<sub>2</sub>、Ti(O-iPr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>が熱分解されて、白金薄膜13の上にBST薄膜14が形成される。同時に、形成されていくBST薄膜14が超臨界状態の二酸化炭素と絶えず接触していることにより、BST薄膜14の形成時に発生する炭素化合物は超臨界状態の二酸化炭素に溶解し、BST薄膜14中にはほとんど混入しない。これは、上述のように、BST薄膜形成の過程で生成される炭素化合物は、超臨界状態の二酸化炭素への溶解度が高いためである。

【0083】また、BST薄膜14の形成は、加熱機構付き試料台18により650℃に制御されたSi基板11上でのみ起こるため、ベッセル17の内部などに余分な薄膜は形成されない。よって、この装置は一種のコールドウォール型CVD装置となっている。

【0084】本実施形態のBST薄膜14を形成するためのBa(DPM)<sub>2</sub>、Sr(DPM)<sub>2</sub>、Ti(O-iPr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>のごとく、薄膜形成に用いる有機金属錯体が超臨界状態もしくは亜臨界状態の流動体に溶解することができる場合は、薄膜の形成と炭素化合物の除去とを並列的に行うことが可能である。そして、上記第1の実施形態で説明したように、誘電率の高い、リーク電流の少ないBST膜を形成することができる。

【0085】本実施形態においては、超臨界流動体として二酸化炭素を用いたが、二酸化炭素以外の物質であっても炭素化合物を溶解する機能が高い物質であれば、炭素化合物を溶解するための超臨界流動体として用いることができる。例えば、温度及び圧力の制約がなければ、水（臨界温度T<sub>c</sub>:374.3℃、臨界圧力P<sub>c</sub>:22.04MPa（217.6atm））を用いることができる。

【0086】さらに、超臨界流動体又は亜臨界流動体に、適量のエントレーナ（抽出助剤）として例えばエタノール、オクタンなどを混入すると、温度や圧力条件によつてはさらに炭素化合物の除去効果が向上する。

【0087】また、本実施形態においては、膜を形成す

るための原料をBa (DPM)<sub>2</sub>, Sr (DPM)<sub>2</sub>, Ti (O-iPr)<sub>2</sub> (DPM)<sub>2</sub>としたが、他の有機金属又は有機金属錯体を用いたMOCVD法についても、本発明の膜形成方法又は膜形成装置を適用することが可能である。

【0088】さらに、有機金属又は有機金属錯体を用いるMOCVD法だけでなく、他のCVD法についても、本発明の膜形成方法又は膜形成装置を適用することができる。

【0089】なお、本実施形態は、BST薄膜を形成するための原料(金属錯体)であるBa (DPM)<sub>2</sub>, Sr (DPM)<sub>2</sub>, Ti (O-iPr)<sub>2</sub> (DPM)<sub>2</sub>を溶解する溶媒としても、かつ、その反応で生じた炭素化合物を溶解する溶媒としても機能する二酸化炭素を超臨界状態もしくは亜臨界状態に保持して、CVDを行なっているが、本発明はかかる実施形態に限定されるものではない。炭素化合物を溶解する機能のみを有する溶媒を超臨界状態又は亜臨界状態に保持してCVDを行なっても、本発明の効果を発揮することはできる。

【0090】(第3の実施形態)次に、超臨界又は亜臨界状態の流動体を用いて強誘電体膜を形成する方法に関する第3の実施形態について説明する。図5(a)～

(d)及び図6(a)～(c)は、本実施形態の半導体装置の製造工程を示す断面図である。

【0091】まず、図5(a)に示す工程において、p型のSi基板24の上に、LOCOS法により、活性領域を囲む素子分離用酸化膜25を形成する。この後、トランジスタのしきい値を制御するために、Si基板24中にボロンなどのp型不純物イオンを注入する。これにより、Si基板24の活性領域における表面付近の領域にしきい値制御用注入層27が形成される。また、Si基板24内の素子分離用絶縁膜25に接する領域には、ボロンなどのp型の不純物がドーピングされてなるチャンネルストップ領域26が形成される。なお、場合によっては、pウェルを形成する場合もある。その後、熱酸化法により、Si基板24の上に、ゲート絶縁膜となるシリコン酸化膜28xを形成する。

【0092】ただし、ゲート絶縁膜としては、シリコン酸化膜28xに代えて、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜、窒化アルミニウム膜、セリウム酸化膜、BST膜等を用いてもよい。形成方法としては、酸化法、窒化法、CVD法、MOCVD法(第1の実施形態で説明した有機金属錯体を用いた方法)、MBE法などを用いることができる。

【0093】なお、本実施形態においては、nチャンネル型MOSトランジスタを形成する場合について説明するが、CMOSデバイスにおいては、pチャンネル型MOSトランジスタも形成される。pチャンネル型MOSトランジスタを形成する場合には、p型のSi基板24内に、しきい値制御用のn型不純物(リン、ヒ素など)のイオ

ン注入、チャンネルストッパー形成用のn型不純物のイオン注入、nウェル形成用のn型不純物のイオン注入などが行なわれる。

【0094】次に、図5(b)に示す工程において、Si基板24をベッセル37内の加熱機構付き試料台38の上に設置する。そして、加熱機構付き試料台38により、Si基板24の温度が約650℃に制御される。

【0095】ここで、図5(b)には図示されていないが、本実施形態においても、第2の実施形態における図4に示す装置と同様に、ベッセル37に超臨界流動体や溶質を供給するための供給系として、超臨界流動体の材料である二酸化炭素を供給するためのボンベと、二酸化炭素を超臨界領域又は亜臨界領域にするよう温度又は圧力を制御するための温度圧力調整装置と、基板上に形成する薄膜の原料となる溶質の濃度を調節するための溶質濃度制御装置と、溶質濃度制御装置に溶質を供給するための溶質供給装置とが設けられている。本実施形態の溶質供給装置は、基板上に形成されるYMO薄膜(強誘電体膜)を構成する材料であるY (DPM)<sub>3</sub>, Mn (DPM)<sub>2</sub>をそれぞれ内蔵する2つの容器を備えている。

【0096】そして、以下の順序でYMO薄膜29xの形成とYMO薄膜29x中の炭素化合物の除去とが行なわれる。ベッセル37内においては、加熱機構付き試料台38により、基板が650℃に制御される。そして、溶質濃度制御装置から供給される有機金属錯体であるY (DPM)<sub>3</sub>, Mn (DPM)<sub>2</sub>が熱分解し、酸化剤等と反応して、シリコン酸化膜28xの上に、YMO薄膜29xが形成される。同時に、形成されていくYMO薄膜29xが超臨界状態の二酸化炭素と絶えず接触していることにより、YMO薄膜29xの形成時に発生する炭素化合物は超臨界状態の二酸化炭素に溶解し、YMO薄膜29x中にはほとんど混入しない。これは、上述のように、YMO薄膜29x形成の過程で生成される炭素化合物は、超臨界状態の二酸化炭素への溶解度が高いためである。

【0097】ここで、酸化剤(酸化促進物質)としては、酸素(O<sub>2</sub>)、オゾン(O<sub>3</sub>)、亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)、一酸化窒素(NO)などがあり、これらの物質のうち少なくともいずれか1つを用いることができる。

【0098】また、YMO薄膜29xの形成は、加熱機構付き試料台38により650℃に制御されたSi基板24上でのみ起こるため、ベッセル37の内部などに余分な薄膜は形成されない。よって、この装置は一種のコールドウォール型CVD装置となっている。

【0099】このように、YMO薄膜29xを形成するためのY (DPM)<sub>3</sub>, Mn (DPM)<sub>2</sub>のごとく、薄膜形成に用いる有機金属錯体が超臨界状態もしくは亜臨界状態の流動体に溶解することができる場合は、薄膜の形成と炭素化合物の除去とを並列的に行うことが可能で

ある。そして、炭素化合物の除去を確実にこなうことができるので、残留炭素化合物のない、結晶性の良好なYMO薄膜29xを形成することができる。

【0100】その後、図5(c)に示す工程において、Si基板24をベッセル37内から取り出した後、減圧CVD法等を用い、基板上に厚みが約330nmのポリシリコン膜30xを堆積し、 $\text{POCl}_3$ などを用いた固相拡散法により、ポリシリコン膜30x中に $10^{20}\text{cm}^{-3}$ 程度の高濃度のリンを拡散し、縮退した高濃度n型のポリシリコン膜30xにする。

【0101】次に、図5(d)に示す工程において、フォトリソグラフィなどを用いてフォトレジストマスク(図示せず)を形成した後、このフォトレジストマスクを用いて、RIE等のドライエッチングにより、ポリシリコン膜30x、YMO薄膜29xを順次パターニングし、ゲート電極30及び強誘電体層29を形成する。このとき、本実施形態のエッチング条件では、素子分離用酸化膜25によって囲まれた活性領域のうちフォトレジストマスクによって被覆されていない領域のシリコン酸化膜28xも除去されて、ゲート電極30の下方にゲート絶縁膜28となる部分が残される。そこで、再度、熱酸化を行なって、Si基板24のうち露出している表面部分と、ゲート電極30の表面部分とを酸化させて、絶縁保持用の酸化膜を形成することが望ましい場合がある。ただし、図5(d)に示す工程で、シリコン酸化膜28x全体を残しておくことも可能である。

【0102】次に、図6(a)に示す工程において、ゲート電極30及び素子分離用酸化膜25をマスクとして砒素又はリンのイオン注入を行なった後、引き続きRTAなどによる不純物の活性化を行なって、ソース・ドレイン領域となるn型拡散層31を形成する。

【0103】次に、図6(b)に示す工程において、基板上に厚みが約800nmのシリコン酸化膜からなる層間絶縁膜32を堆積し、通常のフォトリソグラフィとドライエッチングを用いて、層間絶縁膜32を貫通してn型拡散層31に到達するコンタクトホール33を形成する。なお、図6(b)中にはソース・ドレイン領域となるn型拡散層31上のコンタクトホール33のみが図示されているが、図6(b)に示す断面とは別の断面において、層間絶縁膜32を貫通してゲート電極30上に到達するコンタクトホールが形成されている。

【0104】次に、図6(c)に示す工程において、CVD法などにより、コンタクトホール33中にタングステンを含め込んでタングステンプラグ34を形成し、さらに、タングステンプラグ34及び層間絶縁膜32の上に、厚みが約800nmのアルミニウム合金薄膜(CuやSiを含有する場合が多い)を堆積した後、通常のフォトリソグラフィとドライエッチングを用いてこれをパターニングすることにより、アルミニウム配線35を形成する。さらに、基板上に、厚みが約200nmのプラ

ズマ酸化膜と厚みが約600nmのプラズマ窒化膜からなる表面保護膜36を形成し、表面保護膜にボンディングパッド(図示せず)用開口を形成する。

【0105】このようなMIS型半導体装置は、強誘電体層29の残留分極量の向きなどを適宜調整することにより、MISFETとして動作する際のしきい値電圧が変化することを利用して、不揮発性のメモリ素子として利用することができる。

【0106】特に、本実施形態の超臨界状態の二酸化炭素を利用した強誘電体膜の形成方法によると、強誘電体膜を形成しながら、炭素化合物を除去することにより、つまり、薄膜の形成と炭素化合物の除去とを並列的に行うことにより、炭素化合物の除去を確実にこなうことができるので、残留炭素化合物のない、結晶性の良好な強誘電体膜を形成することができる。そして、結晶性が向上することで、強誘電体膜における残留分極量の増大や、強誘電体膜の残留分極特性のロット毎のばらつきの低減などの効果を発揮することができる。

【0107】また、従来のごとく基板を高温に保持しなくても、所望の厚みを有する酸化膜が得られるので、強誘電体膜(YMO薄膜29x)の形成の際におけるSi基板24内やゲート電極30内にドーパした不純物の分布状態(不純物プロファイル)をほとんど変化させることがない。したがって、ロット間におけるばらつきの小さい所望の不純物プロファイルを容易に得ることができ、よって、特性の優れたMFISTランジスタを形成することができる。

【0108】また、本実施形態においては、Si基板24上のシリコン酸化膜28xを熱酸化法により形成したが、後述する第4の実施形態のごとく、シリコン酸化膜28xをも超臨界状態又は亜臨界状態の水等によるシリコンの酸化反応を利用して形成することもできる。

【0109】本実施形態においては、超臨界流動体として二酸化炭素を用いたが、二酸化炭素以外の物質であっても炭素化合物を溶解する機能が高い物質であれば、炭素化合物を溶解するための超臨界流動体として用いることができる。例えば、温度及び圧力の制約がなければ、水(臨界温度 $T_c: 374.3^\circ\text{C}$ 、臨界圧力 $P_c: 22.04\text{MPa}$ ( $217.6\text{atm}$ ))を用いることができる。

【0110】さらに、超臨界流動体又は亜臨界流動体に、適量のエントレーナ(抽出助剤)として例えばエタノール、オクタンなどを混入すると、温度や圧力条件によってはさらに炭素化合物の除去効果が向上する。

【0111】また、有機金属又は有機金属錯体を用いるMOCVD法だけでなく、他のCVD法についても、本発明の膜形成方法又は膜形成装置を適用することができる。

【0112】なお、本実施形態は、超臨界状態もしくは亜臨界状態の二酸化炭素を、YMO薄膜を形成するため

の原料(金属錯体)であるY(DPM)<sub>3</sub>, Mn(DPM)<sub>2</sub>を溶解する溶媒としても、かつ、その反応で生じた炭素化合物を溶解する溶媒としても機能させて、CVDを行なっているが、本発明はかかる実施形態に限定されるものではない。炭素化合物を溶解する機能のみを有する溶媒を超臨界状態又は亜臨界状態に保持してCVDを行なっても、本発明の効果を発揮することはできる。

【0113】また、本実施形態においては、膜を形成するための原料をY(DPM)<sub>3</sub>, Mn(DPM)<sub>2</sub>としたが、他の有機金属又は有機金属錯体を用いたMOCVD法による強誘電体膜、常誘電体膜、金属膜の形成に際しても、本発明の膜形成方法又は膜形成装置を適用することが可能である。

【0114】例えば、有機金属膜としてはMn(DPM)<sub>2</sub>のみを用い、二酸化炭素、あるいは二酸化炭素とNH<sub>3</sub>との混合物などの還元性物質の存在下で、反応室を超臨界状態もしくは亜臨界状態にして、Mn(DPM)<sub>2</sub>を基板上で還元・分解してMn膜を形成することができる。これを利用して、例えば図6(c)に示すMFISFETや通常のMISトランジスタのゲート電極を、アルミニウムやタングステンなどの金属膜で構成することもできる。

【0115】さらに、本実施形態においては、ゲート絶縁膜28としてシリコン酸化膜を用いたが、シリコン窒化膜、窒化アルミニウム膜、セリウム酸化膜等を用いてもよく、これらの膜は非晶質膜でも結晶膜でもよい。特に、下地の膜が結晶性である場合には、強誘電体層29の結晶性がより向上し、分極特性が良好になることが期待できる。

【0116】また、本実施形態のゲート絶縁膜28と強誘電体層29との間に導体膜を介在させて、MFMISFETを構成し、これを不揮発性メモリ素子として用いることもできる。その場合、導体膜として、Pt, Ir等からなる金属膜やIr酸化物からなる金属酸化膜を用いることができる。これらの導体膜を用いることにより、その上に形成される強誘電体層29の結晶性の向上が期待できる。

【0117】(第4の実施形態)図7(a)~(d)及び図8(a)~(c)は、本発明の第4の実施形態による半導体装置の製造工程を示す断面図である。

【0118】まず、図7(a)に示す工程において、p型のSi基板51の上に、LOCOS法やトレンチ法により、活性領域を囲む素子分離用酸化膜52を形成する。この後、トランジスタのしきい値を制御するために、Si基板51中にボロンなどのp型不純物イオンを注入する。これにより、Si基板51の活性領域における表面付近の領域にしきい値制御用注入層61が形成される。また、Si基板51内の素子分離用絶縁膜52に接する領域には、ボロンなどのp型の不純物がドーピングされてなるチャネルストップ領域62が形成される。な

お、場合によっては、pウェルを形成する場合もある。

【0119】また、本実施形態においては、nチャネル型MOSトランジスタを形成する場合について説明するが、CMOSデバイスにおいては、pチャネル型MOSトランジスタも形成される。pチャネル型MOSトランジスタを形成する場合には、p型のSi基板51内に、しきい値制御用のn型不純物(リン、ヒ素など)のイオン注入、チャネルストッパー形成用のn型不純物のイオン注入、nウェル形成用のn型不純物のイオン注入などが行なわれる。

【0120】次に、図7(b)に示す工程において、Si基板51をベッセル70内の加熱機構付き試料台71の上に設置する。ここで、ベッセル70は、500気圧(約50.65MPa)、700℃程度に耐えられる圧力容器とする。

【0121】図9は、本実施形態において酸化処理を行なうために用いた膜形成装置の構成を概略的に示す図である。本実施形態においては、圧力容器であるベッセル70は、オープン75内に設置されており、ベッセル70全体を加熱できるとともに、図7(b)に示す加熱機構付き試料台71によって基板のみを加熱できるようにもなっている。また、ベッセル70に超臨界流動体、溶質、添加物などを供給するための供給系として、超臨界流動体の材料である水を供給するためのタンク76と、二酸化炭素を供給するためのボンベ77と、ボンベの77の出口側に設けられた開閉弁78及び冷却器79と、液体ポンプ80とが設けられている。また、液体ポンプ80は、図4に示すような溶質濃度制御装置や溶質供給装置からの流体、あるいは後述する各種添加物などの流動体を液体ポンプ80に送り込む系(点線部分)を有し、これらの流動体を水、二酸化炭素と混合させてベッセル70内に送給するように構成されている。また、排出系においては、ベッセル70から排出される流動体を冷却するための冷却・析出器81と、冷却・析出器81からの排出管に介設され、ベッセル70につながる空間全体を所定の高圧状態に制御するための背圧制御弁82と、排出される物質を受ける容器83とが設けられている。つまり、この装置は、超臨界状態の流動体として二酸化炭素と水とを切り換えてあるいは双方を同時に利用できるように構成されている。

【0122】この装置を用いて、ベッセル70内を超臨界状態の水72によって満たす。上述のように、水の臨界温度は約374℃であり、水の臨界圧力は約22.04MPa(217.6atm)である。本実施形態においては、ベッセル70内の温度が400℃で圧力が約25.33MPa(≒250atm)としているので、ベッセル70内の水は全て超臨界状態となっている。つまり、図2に示す状態図において、温度が臨界温度T<sub>c</sub>以上で圧力が臨界圧力P<sub>c</sub>以上の範囲、つまり超臨界領域R<sub>cp</sub>である状態まで、水の圧力、温度を高めておくので

ある。

【0123】なお、Si基板51の温度のみをさらに高くしたい場合は、必要に応じて加熱機構付き試料台71によって、Si基板51の温度を制御することができる。本実施の形態においては、加熱機構付き試料台71により、Si基板51の温度を600℃に制御している。

【0124】次に、約30分間、Si基板51を超臨界状態の水72に接触させると、Si基板51の表面部分が超臨界状態の水によって酸化されて、素子分離用酸化膜52によって囲まれる活性領域の上に厚みが約10nmのゲート絶縁膜となるシリコン酸化膜53xが形成される。

【0125】その後、図7(c)に示す工程において、Si基板51をベッセル70内から取り出す。

【0126】次に、図7(d)に示す工程において、減圧CVD法等を用い、基板上に厚みが330nmのポリシリコン膜を堆積し、 $\text{POCl}_3$ などを用いた固相拡散法により、ポリシリコン膜中に $10^{20}\text{cm}^{-3}$ 程度の高濃度のリンを拡散し、縮退した高濃度n型ポリシリコンにする。さらに、フォトリソグラフィなどを用いてフォトレジストマスク(図示せず)を形成した後、フォトレジストマスクを用いてRIE等のドライエッチングにより、高濃度n型ポリシリコン膜をパターンニングし、ゲート電極54を形成する。

【0127】この時、素子分離用酸化膜52によって囲まれた活性領域のうちフォトレジストマスクによって覆われていない部分のシリコン酸化膜53xは、本実施形態のエッチング条件では、図7(d)に示すごとく除去されている。そして、ゲート電極54の下方にゲート絶縁膜53となる部分のみが残される。そこで、再度、基板をベッセル70内に設置して、Si基板51を超臨界状態の水に接触させることにより、Si基板51のうち露出している表面部分と、ゲート電極54の表面部分とを酸化させて、絶縁保持用の酸化膜を形成することが望ましい場合がある。ただし、図7(d)に示す工程で、シリコン酸化膜53x全体を残しておくことも可能である。

【0128】本実施形態のように、ポリシリコン膜の表面部を超臨界状態又は亜臨界状態の水などの流動体によって酸化することにより、従来の酸素ガスあるいは水蒸気中で行なう熱酸化に比べて緻密な酸化膜を形成するという利点がある。

【0129】次に、図8(a)に示す工程において、ゲート電極54及び素子分離用酸化膜52をマスクとして砒素又はリンのイオン注入を行なった後、引き続いてRTAなどによる不純物の活性化を行なって、ソース・ドレイン領域となるn型拡散層63を形成する。

【0130】次に、図8(b)に示す工程において、基板上に厚みが約800nmのシリコン酸化膜からなる層

間絶縁膜55を堆積し、通常のフォトリソグラフィとドライエッチングを用いて、層間絶縁膜55を貫通してn型拡散層63に到達するコンタクトホール56を形成する。なお、図8(b)中にはソース・ドレイン領域となるn型拡散層63上のコンタクトホール56のみが図示されているが、図8(b)に示す断面とは別の断面において、層間絶縁膜55を貫通してゲート電極54上に到達するコンタクトホールが形成されている。

【0131】次に、図8(c)に示す工程において、CVD法などにより、コンタクトホール56中にタングステンを含め込んでタングステンプラグ57を形成し、さらに、タングステンプラグ57及び層間絶縁膜55の上に、厚みが約800nmのアルミニウム合金薄膜(CuやSiを含有する場合が多い)を堆積した後、通常のフォトリソグラフィとドライエッチングを用いてこれをパターンニングすることにより、アルミニウム配線58を形成する。さらに、厚みが約200nmのプラズマ酸化膜と厚みが約600nmのプラズマ窒化膜からなる表面保護膜59を形成し、ボンディングパッド(図示せず)を開口する。

【0132】本実施形態の超臨界状態の水を利用した酸化膜の形成方法によると、従来のごとく基板を高温に保持しなくても、所望の厚みを有する酸化膜が得られるので、酸化膜の形成の際におけるSi基板51内やゲート電極54内にドーブした不純物の分布状態(不純物プロファイル)をほとんど変化させることがない。したがって、ロット間におけるばらつきの小さい所望の不純物プロファイルを容易に得ることができ、よって、特性の優れたMOSトランジスタを形成することができる。

【0133】なお、場合によっては超臨界流体又は亜臨界流体に適量のエントレーナ(抽出助剤)を混入するとさらに形成する酸化膜の酸化速度や絶縁耐性を高める効果がある場合がある。

【0134】さらに、本実施形態においては基板材料の酸化を行なう方法について説明したが、超臨界状態のアンモニアや窒素等を用いた同様の方法により、基板材料の窒化を行うこともできる。

【0135】また、図7(b)に示す状態で、シリコン酸化膜53xを形成した後、ベッセル70から超臨界状態の水72を排出し、その後、ベッセル70内を超臨界状態もしくは亜臨界状態の窒素(もしくはアンモニア)によって満たし、ゲート酸化膜を超臨界状態の窒素などに接触させることにより、シリコン酸化膜53xをシリコン窒化膜にすることもできる。

【0136】また、本実施形態においては、MISトランジスタのゲート絶縁膜を超臨界状態の水を利用して形成する方法について説明したが、このゲート絶縁膜となるシリコン酸化膜はMISキャパシタの容量絶縁膜としてもそのまま使用することができる。MISキャパシタの場合には、容量値の電圧依存特性などを所望の特性に

維持するためにSi基板内の不純物プロファイルの制御が重要である。したがって、上記実施形態のように超臨界状態の水を利用して酸化膜からなる容量絶縁膜を形成することにより、酸化膜の形成中における半導体基板内の不純物プロファイルをほとんど変化させることがないので、特性の優れたMISキャパシタを得ることができる。なお、MISキャパシタの容量絶縁膜として、超臨界状態のアンモニアや窒素を利用して形成された窒化膜や、上述の方法によって形成された酸窒化膜を用いることも可能である。

【0137】さらに、このMISキャパシタには、半導体基板に形成されたトレンチに容量絶縁膜とポリシリコン膜とを埋め込んでなるトレンチ型のMISキャパシタがある。トレンチ型のMISキャパシタを形成するプロセスにおいては、半導体基板にトレンチを形成した状態で、半導体基板を超臨界状態の水（あるいはアンモニアもしくは窒素など）に接触させることにより、容量絶縁膜を形成することができる。特に、トレンチ型のMISキャパシタを形成する場合、従来の熱酸化法においては酸素ガスや水蒸気中の酸素などがトレンチ内に入りやすく、かつ、酸化反応によって形成されたガスがトレンチ内に滞って、新鮮な酸素ガスや水蒸気が反応生成ガスと置換しにくい。そのため、酸化反応がスムーズに進行せず、緻密な酸化膜も形成しにくいという不具合がある。それに対し、本発明の超臨界状態又は亜臨界状態の水などの流動体を使用することにより、極めて密度の高い酸化種をトレンチ内に供給することができるので、緻密な酸化膜が容易に形成されることになる。

【0138】その他、DRAMメモリのストレージノードの表面部を酸化して容量絶縁膜を形成する場合（MIM型キャパシタ）や、浮遊ゲート電極型不揮発性メモリにおける制御ゲート電極-浮遊ゲート電極間の容量絶縁膜（一般にはONO膜が用いられる）やトンネル酸化膜を形成する際にも、本発明の超臨界状態又は亜臨界状態の水などの流動体を利用した酸化膜又は窒化膜もしくは酸窒化膜の形成方法を適用することができる。

【0139】図10(a)～(d)は、シリコン窒化膜を酸化してシリコン酸窒化膜を形成する処理を含む例を示す断面図である。この例は、ロジック・不揮発性メモリ混載型半導体装置の製造工程に関する。

【0140】図10(a)に示す工程の前に、Si基板101のメモリ領域R<sub>memo</sub>とロジック領域R<sub>logic</sub>の上に、シリコン酸化膜からなる素子分離絶縁膜102を形成し、ロジック領域R<sub>logic</sub>のPチャネル型トランジスタ形成領域にn型ウェル105を、メモリ領域R<sub>memo</sub>全体及びロジック領域R<sub>logic</sub>のNチャネル型トランジスタ形成領域に、p型ウェル107をそれぞれ形成する。

【0141】そして、図10(a)に示す工程で、シリコン酸化膜からなる不揮発性メモリ素子のゲート絶縁膜108、第1のポリシリコン膜109、不揮発性メモリ

素子の電極間絶縁膜となるON膜110a（酸化膜/窒化膜の積層膜）を順次形成する。なお、ゲート絶縁膜108、第1のポリシリコン膜109及びON膜110aのうちロジック領域R<sub>logic</sub>に位置する部分は、フォトリソマスクを用いた選択的エッチングにより除去されている。

【0142】そして、図10(b)に示す工程で、図9に示す装置のベッセル70内に基板を設置して、すでに説明した手順（図7(b)に示す工程について説明した手順）により、超臨界状態の水を利用した酸化処理を行なう。この処理により、ロジック領域R<sub>logic</sub>においては、シリコン酸化膜からなるロジック素子のゲート絶縁膜114が形成されるとともに、メモリ領域R<sub>memo</sub>におけるON膜110aの表面も酸化されてONO膜110が形成される。つまり、Si基板の酸化と窒化膜の酸化とが同時に行なわれる。

【0143】次に、図10(c)に示す工程で、CVD法により、不揮発性メモリ素子の制御ゲート電極およびロジック素子のゲート電極となるリンを含む第2のポリシリコン膜115を形成する。

【0144】次に、図10(d)に示す工程で、フォトリソマスク（図示せず）を用いたドライエッチングにより、メモリ領域R<sub>memo</sub>における第2のポリシリコン膜115、第1の絶縁膜110及び第1のポリシリコン膜109を順次パターニングして、制御ゲート電極117、電極間絶縁膜118及び浮遊ゲート電極119からなる不揮発性メモリ素子の積層ゲートを形成する。その後、別のフォトリソマスク（図示せず）を用いたドライエッチングにより、ロジック領域R<sub>logic</sub>における第2のポリシリコン膜115をパターニングして、ロジック素子のゲート電極121を形成する。

【0145】すなわち、超臨界状態の水などの酸化性流動体を利用して、ON膜（酸化膜/窒化膜の積層膜）のうち上部の窒化膜を酸化してその表面に酸窒化膜を形成することができる。この処理と同様に、超臨界状態の水などの酸化性流動体を利用して、窒化膜を酸化して酸窒化膜にすることもできることは言うまでもない。

【0146】また、第4の実施形態においては、シリコンやポリシリコンなどの半導体を酸化することについて述べているが、半導体ばかりでなく、セラミクスなどの誘電体、超伝導体等の他の物質の酸化や酸素欠損の回復にも用いることができることは言うまでもない。

【0147】（第4の実施形態の変形形態）

—第1の変形形態—

第4の実施形態においては、超臨界状態の水72中に何も溶解させていないが、必要に応じて酸素や亜酸化窒素等の酸化剤を溶解させることができる。また、亜酸化窒素などを主溶媒としてその中に水などを添加しても良い。

【0148】また、本実施形態の図7(b)に示す工程



において、超臨界状態の水72中の水素イオン濃度が適正でない場合には、シリコン酸化膜53xの形成速度よりもシリコン酸化膜53xを除去する速度の方が速くなって、シリコン酸化膜53xが形成できない場合もある。これは、酸化-エッチング（還元）の平衡状態は、pHが大きいとエッチング反応のほうが優勢となる状態に維持され、pHが小さいと酸化反応のほうが優勢となる状態に維持されるからである。つまり、酸化-エッチングの平衡状態の位置は水素イオン濃度によって変わると考えられる。

【0149】図14は、 $\text{Si-H}_2\text{O}$ 系の酸化還元反応（Redox）のポテンシャル-pH平衡図である。同図において、横軸はpHを表し、縦軸は電圧を表している。同図に示すように、電圧が0の状態のみをみると、pHの変化に対する $\text{SiO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_3$ とそのイオンである $\text{HSiO}_3^-$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ との平衡状態の変化がわかる。同図に示すように、電圧が0の状態においては、水素イオン濃度が大きい領域（pHが小さい領域）では、固体の $\text{SiO}_2$ 又は $\text{H}_2\text{SiO}_3$ が安定して存在しやすくなるので、酸化反応が促進される。一方、水素イオン濃度が小さい領域（pHが9を越える程度に大きい領域）では、 $\text{HSiO}_3^-$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ が安定して存在しやすくなり、エッチング反応が促進されることことがわかる。

【0150】したがって、酸化を促進する物質（例えば、酸素（ $\text{O}_2$ ）、オゾン（ $\text{O}_3$ ）、過酸化水素（ $\text{H}_2\text{O}_2$ ）、亜酸化窒素（ $\text{N}_2\text{O}$ ）、一酸化窒素（ $\text{NO}$ ）、二酸化窒素（ $\text{NO}_2$ ）など）を適量添加することにより、相対的に水酸基数を減少させ、シリコンの酸化反応を促進させてシリコン酸化膜の形成を円滑、迅速に行なわせることができる。

【0151】また、超臨界状態又は亜臨界状態の水等の流動体に、塩素イオンを含む物質（例えば、塩化水素、塩素、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウムや、その他の金属塩化物）を適量添加することによっても、シリコンの酸化反応を促進させてシリコン酸化膜の形成を円滑、迅速に行なわせることができる。また、超臨界状態の水などに塩素イオンを含む物質を適量添加して温度、圧力の条件を適宜選択することにより、Si基板の上に結晶性のシリコン酸化膜（つまり水晶膜）を形成することができる。

【0152】また、超臨界状態又は亜臨界状態の流動体に、カリウム（K）、ナトリウム（Na）、カルシウム（Ca）等のアルカリ金属イオンを適量添加することによっても、Si基板等の酸化を促進することができる。

【0153】また、上述のように、超臨界状態の水には、形成されたシリコン酸化膜を溶解する能力があるので、約30MPa以上の圧力で酸化膜を形成したい場合には、被処理物を構成する元素を含む物質（第4の実施形態では、Si基板51を構成する元素であるSiを含

む物質（Si化合物など））を超臨界状態の水などの流動体の中に含ませておくことが好ましい。水中に多くのSi化合物などが含まれていると、ある程度以上多くのSiが水中に溶解できなくなるため、Si基板やシリコン酸化膜の水への溶解を抑制することができる。言い換えると、酸化-エッチングの平衡状態が、Siが生じにくい方向つまりエッチングよりも酸化が促進される方向に移動するのである。よって、被処理物を構成する元素を含む物質を超臨界状態の水などの流動体中に含ませておくことにより、酸化、窒化等の反応を促進することができる。

#### 【0154】-第2の変形形態-

第4の実施形態においては、温度が臨界温度 $T_c$ 以上で圧力が臨界圧力 $P_c$ 以上である超臨界領域 $R_{cp}$ の水を用いたが、温度が臨界温度 $T_c$ 以上で圧力が臨界圧力 $P_c$ よりもやや低い範囲、又は圧力が臨界圧力 $P_c$ 以上で温度が臨界温度 $T_c$ よりもやや低い範囲である亜臨界領域 $R_{pcp}$ の水やアンモニア、窒素などを用いてもよい（図2参照）。特に、形成する酸化膜（あるいは窒化膜もしくは酸窒化膜）の厚さや基板材料の種類により温度、圧力の制約がある場合は、亜臨界領域 $R_{pcp}$ の水やアンモニア、窒素などを用いるほうが有利な場合があるからである。その場合にも、形成しようとする素子の特性を損なわない条件を容易に選択することができ、上記実施形態と同様の効果を発揮することができる。

【0155】また、本発明者達は、以下のような実験からむしろ亜臨界領域の方が大きな酸化速度が得られる場合があることを発見している。

【0156】上記第4の実施形態の第1の変形形態に関する実験において明らかになったのは、pHが大きいと水酸化物イオンによってエッチングされるということ、水酸化物イオンが減少する領域に維持するか、解離定数を小さくするかである。しかし、あまりに酸性状態に維持することは別の不具合（ベッセルが腐食されるなどの不具合）も生じるので、解離定数を小さくすることが考えられる。

【0157】図11は、文献（K.S.Pitzer, J. Phys. Chem., 86, 4704(1982)）に記載されている図であって、圧力をパラメータとして、水の温度と解離定数 $K_w$ との関係を示す図である。同図において、横軸は温度（℃）を表し、縦軸は、解離定数 $K_w$ の対数値 $\log K_w$ を表している。同図に示すように、水の臨界圧力値である25.33MPaよりも小さな圧力値15MPa、10MPa付近において、解離定数 $K_w$ がステップ状に低下する温度値が観察される。例えば、圧力が15MPaの時には、温度が上昇していった340℃付近のある温度になると $\log K_w$ が約-1.2から約-2.4に低下しており、圧力が10MPaの時には、温度が上昇していった310℃付近のある温度になると、 $\log K_w$ が約-1.1から約-2.7に低下している。水の臨界値は374℃である

ので、 $\log K_w$  が急激に低下する領域は、図2からわかるように、超臨界領域でも亜臨界領域でもない領域であるが、図11に示されるように、圧力が10MPa、15MPaで温度が臨界温度374℃以上である亜臨界領域になると、より安定して解離定数 $K_w$  が小さくなることがわかる。

【0158】一方、上述のように、酸化エッチングの平衡関係が、イオンで溶解されてラジカルで酸化されることにより規定されることを考慮すると、図11の関係から、流動体の状態を解離定数が極めて小さくなる領域に保持することにより、酸化レートを大幅に高めることが推測される。以上の知見に基づいて、本発明者達は、臨界圧力付近の圧力と臨界圧力よりも低い圧力とにおける酸化レートの相違を調べるための実験を行なった。

【0159】図12は、Si基板を圧力10MPa、25MPaで、温度400℃の水に60minの間さらした時のSi基板の赤外線吸収スペクトルを示す図である。同図に示すように、圧力10MPaの水にさらされたSi基板の赤外線吸収スペクトルには、 $\text{SiO}_2$ の吸収域に一致するピークが存在するが、圧力25MPaの水にさらされたSi基板の赤外線吸収スペクトルには $\text{SiO}_2$ の存在を示すピークはみられない。

【0160】このような事実から、超臨界領域ではなく、圧力が臨界圧力 $P_c$ 以下で温度が臨界温度 $T_c$ 以上の亜臨界領域、又は、圧力が臨界圧力 $P_c$ 以下で温度が臨界温度 $T_c$ 以下で臨界温度 $T_c$ に近い領域に保持された流動体を用いて酸化を行うことにより、酸化エッチングの平衡状態をエッチング反応よりも酸化反応が促進される側に移動させることができると推定することができる。ただし、このような酸化促進現象が生じる理由についてはまだ明らかになっていないわけではないが、経験的には確認されている事実である。

【0161】特に、この現象を効率よく利用するためには、図11における温度が300℃よりも低い領域つまり解離定数 $K_w$  が大きい領域に保持されている水にSi基板がさらされることによるエッチングを回避すべく、予め400℃程度に加熱した水を10MPa、15MPa付近の圧力に維持するとともに、酸化処理の終了後は水を例えば窒素ガスなどでブローして一気に排出してからベッセル内を冷却することが好ましい。

【0162】—第3の変形形態—

本変形形態では、第4の実施形態の酸化処理を、ガラス基板上的TFT中の酸化膜の形成に利用した例について説明する。

【0163】図13(a)～(d)は、第4の実施形態の酸化処理を利用した本変形形態におけるTFTの製造工程を示す断面図である。

【0164】図13(a)に示す工程の前に、パイレックスガラスにより構成されるガラス基板131の上に、ノンドープポリシリコン膜を堆積した後、これをパター

ニングして、nチャネル型TFT形成領域 $R_n$ とpチャネル型TFT形成領域 $R_p$ とに、TFTの半導体層132a、132bをそれぞれ形成しておく。そして、この半導体層132a、132bが形成されているガラス基板131全体を、図9に示す装置中のベッセル70内に設置する。その後、すでに説明した手順(図7(b)に示す工程について説明した手順)により、超臨界状態の水を利用した酸化処理を行なう。ただし、温度は400℃程度の温度とする。この処理により、ポリシリコンからなる半導体層132a、132bの表面が酸化されて、酸化シリコンからなるゲート絶縁膜133が形成される。

【0165】次に、図13(b)に示す工程で、ベッセル70からガラス基板131を取り出し、ゲート絶縁膜133のうち半導体層132a、132bの中央部に位置する部分の上に、n型のポリシリコン膜からなるゲート電極134a、134bをそれぞれ形成する。さらに、nチャネル型TFT形成領域 $R_n$ の上を覆うフォトレジストマスク135を形成し、フォトレジストマスク135及びゲート電極134bをマスクとして、p型不純物であるボロンイオン( $B^+$ )を半導体層132b内に注入し、半導体層132bのうちゲート電極134bの両側に位置する領域にp型拡散層136を形成する。

【0166】次に、図13(c)に示す工程で、pチャネル型TFT形成領域 $R_p$ の上を覆うフォトレジストマスク137を形成し、フォトレジストマスク137及びゲート電極134aをマスクとして、n型不純物であるリンイオン( $P^+$ )を半導体層132a内に注入して、半導体層132aのうちゲート電極134aの両側に位置する領域にn型拡散層138を形成する。

【0167】次に、図13(d)に示す工程で、基板上に酸化シリコンからなる層間絶縁膜140と、各TFTの拡散層に接続されるAl配線141とを形成する。

【0168】従来の液晶パネルに設けられるTFTにおいて、熱酸化法を採用するには、1000℃に耐える高価な小型の石英基板を用いた高温プロセスを行なっているが、低コスト性、汎用性に欠けるという不具合があった。一方、600℃以下の低温プロセスを採用する技術も開発されているが、その場合でも、高価な石英基板を用いる必要があり、安価な汎用ガラス基板を利用する450℃以下の温度で熱酸化膜を形成する技術は未だ実現していない。

【0169】それに対し、本変形形態によると、450℃以下の温度で、ポリシリコン膜を酸化して酸化シリコンからなるゲート絶縁膜を形成することができるので、パイレックスガラスなどの汎用のガラス基板を利用することが可能である。すなわち、熱酸化法によって形成された信頼性の高いゲート絶縁膜を有するTFTを、安価な汎用性の高いガラス基板の上に形成することができ、液晶パネルのコストの低減を図ることができる。

【0170】

【発明の効果】本発明の異物除去方法によれば、被処理物中の異物を溶解する機能を有する流動体を超臨界状態もしくは亜臨界状態に保持して、被処理物中の異物を除去することにより、流動体が超臨界状態もしくは亜臨界状態においては異物を溶解する機能を顕著に高めることを利用して、被処理物の温度をそれほど高い温度に加熱しなくても異物を容易に除去することができ、よって、加熱による特性の劣化を回避しつつ、被処理物の品質をさらに向上させることができる。

【0171】本発明の第1の膜形成方法によれば、反応して第1の物質と第2の物質とを発生させる特性を有する原料を用い、原料及び第2の物質を溶解する機能を有する溶媒を超臨界状態もしくは亜臨界状態に保持した状態で原料を基板上で反応させて、第1の物質からなる膜を形成するとともに、第2の物質を溶媒に溶解させて除去することにより、後に第2の物質を除去するための処理を行わなくても、第1の物質のみからなる膜を形成することができ、よって、加熱による特性の劣化を回避しつつ、異物がほとんど混入されていない膜を簡素な工程で形成することができる。

【0172】本発明の第2の膜形成方法によると、流動体を超臨界流体もしくは亜臨界状態に保持しながら被処理物を流動体に接触させて、被処理物の表面上に、被処理物中の物質と流動体中の物質との反応により生じた反応生成物の膜を形成するようにしたので、被処理物の温度をそれほど高い温度に加熱しなくても容易に膜を形成することができ、よって、高温にすると品質が劣化する性質を有する被処理物についても、品質の劣化を招くことなく膜を形成することが可能となる。

【0173】本発明の膜形成装置によれば、有機金属を含む原料の反応により生じる第1の物質の膜を形成するための膜形成装置として、溶媒を貯蔵するための貯蔵装置と、溶媒を超臨界状態もしくは亜臨界状態に保持するための温度圧力調整装置と、原料供給装置と、溶媒中の原料の濃度を制御するための原料濃度制御装置と、基板を設置するためのベッセルと、基板温度制御機構とを設けることにより、簡素な構成でありながら、異物がほとんど混入されていない膜を形成する機能を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(d)は、本発明の第1の実施形態による薄膜形成工程を示す部分断面図である。

【図2】二酸化炭素や水などの流動体の状態図である。

【図3】純二酸化炭素中におけるカリオフィレンの溶解度の圧力依存性を示す図である。

【図4】第2の実施形態における超臨界流動体中での薄膜形成を行なう薄膜形成装置の構造を概略的に示す部分断面図である。

【図5】(a)～(d)は、第3の実施形態の半導体装

置の製造工程のうちゲート電極を形成するまでの工程を示す断面図である。

【図6】(a)～(c)は、第3の実施形態の半導体装置の製造工程のうちゲート電極を形成した後、表面保護膜を形成するまでの工程を示す断面図である。

【図7】(a)～(d)は、第4の実施形態における半導体装置の製造工程のうちゲート電極を形成するまでの工程を示す断面図である。

【図8】(a)～(c)は、第4の実施形態における半導体装置の製造工程のうちゲート電極を形成した後、配線層を形成するまでの工程を示す断面図である。

【図9】第4の実施形態において用いた膜形成装置の構造を概略的に示す部分断面図である。

【図10】(a)～(d)は、第4の実施形態を利用した酸化膜形成工程を含むロジック・不揮発性メモリ混載型半導体装置の製造工程の一部を示す断面図である。

【図11】第4の実施形態の第2の変形形態に関する図であって、圧力をパラメータとして、水の温度と解離定数 $K_w$ との関係を示す図である。

【図12】第4の実施形態の第2の変形形態に関する図であって、Si基板を圧力10MPa、25MPaで、温度400℃の水にさらした時のSi基板の赤外線吸収スペクトルを示す図である。

【図13】(a)～(d)は、第4の実施形態の酸化処理を利用した第3の変形形態におけるTFTの製造工程を示す断面図である。

【図14】Si-H<sub>2</sub>O系の酸化還元反応のポテンシャル-pH平衡図である。

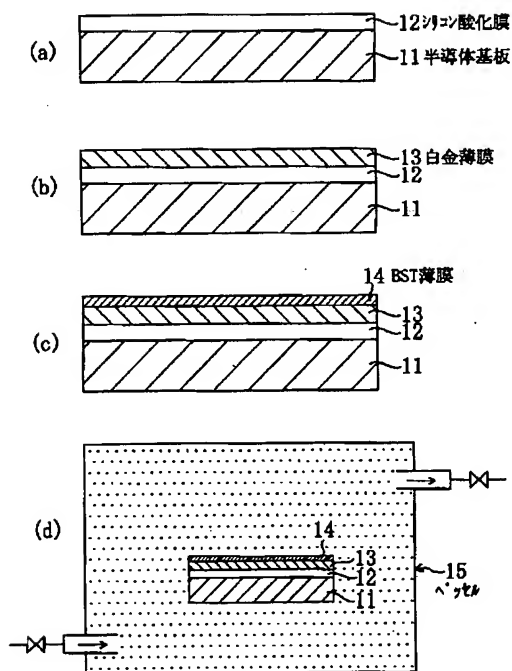
【符号の説明】

- 11 Si基板
- 12 シリコン酸化膜
- 13 白金薄膜
- 14 BST薄膜
- 15 ベッセル
- 17 ベッセル
- 18 加熱機構付き試料台
- 20 二酸化炭素ポンプ
- 21 温度圧力調整装置
- 22 溶質濃度制御装置
- 23 溶質供給装置
- 24 Si基板
- 25 素子分離用酸化膜
- 26 チャネルストップ領域
- 27 しきい値制御用注入層
- 28 ゲート絶縁膜
- 28x シリコン酸化膜
- 29 強誘電体層
- 29x YMO薄膜
- 30 ゲート電極
- 30x ポリシリコン膜

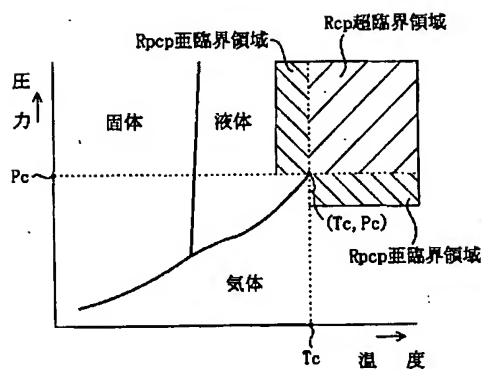
- 3 1 n型拡散層
- 3 2 層間絶縁膜
- 3 3 コンタクトホール
- 3 4 タングステンプラグ
- 3 5 アルミ配線
- 3 6 表面保護膜
- 3 7 ベッセル
- 3 8 加熱機構付き試料台
- 5 1 Si基板
- 5 2 素子分離用酸化膜
- 5 3 ゲート酸化膜
- 5 3 x シリコン酸化膜
- 5 4 ゲート電極
- 5 5 層間絶縁膜
- 5 6 コンタクトホール
- 5 7 タングステンプラグ

- 5 8 アルミニウム配線
- 5 9 表面保護膜
- 6 1 しきい値制御用注入層
- 6 2 チャネルストップ領域
- 6 3 n型拡散層
- 7 0 ベッセル
- 7 1 加熱機構付き試料台
- 7 2 水
- 7 6 タンク
- 7 7 ポンベ
- 7 8 開閉弁
- 7 9 冷却器
- 8 0 液体ポンプ
- 8 1 冷却・析出器
- 8 2 背圧制御弁
- 8 3 容器

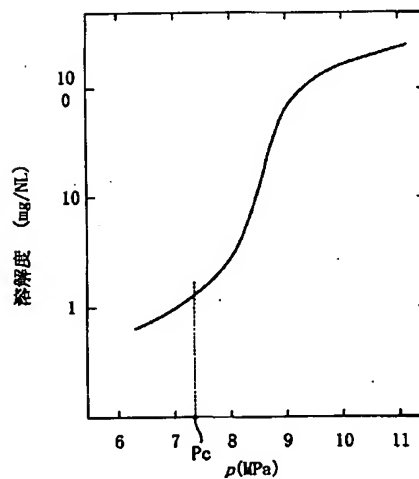
【図 1】



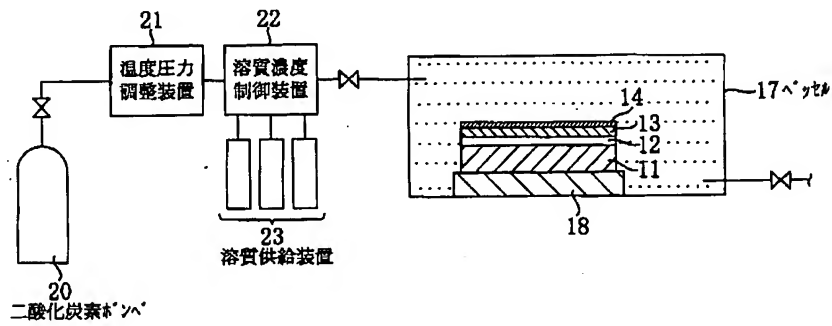
【図 2】



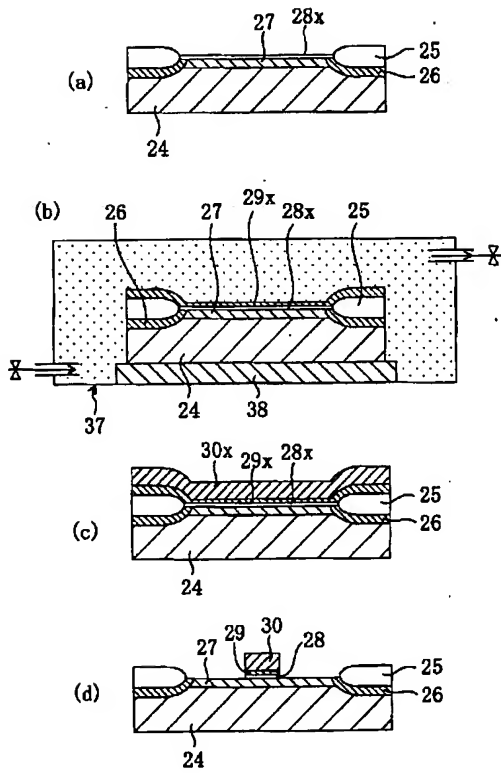
【図 3】



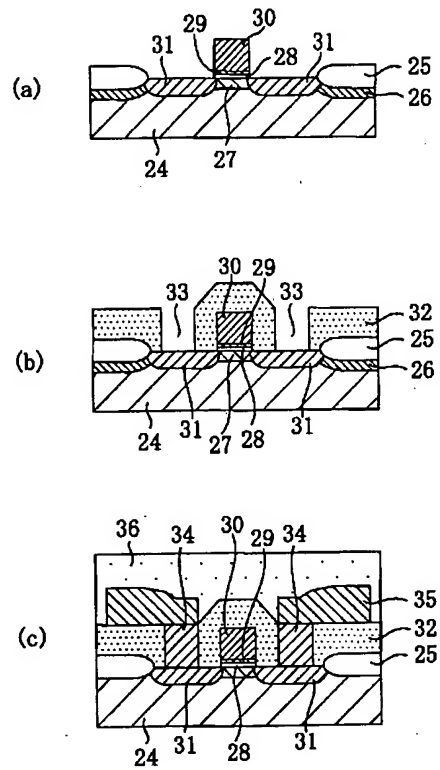
【図4】



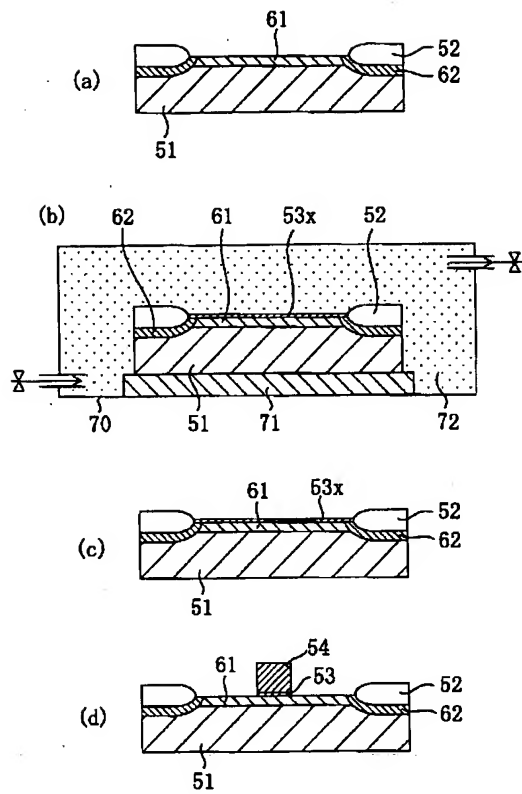
【図5】



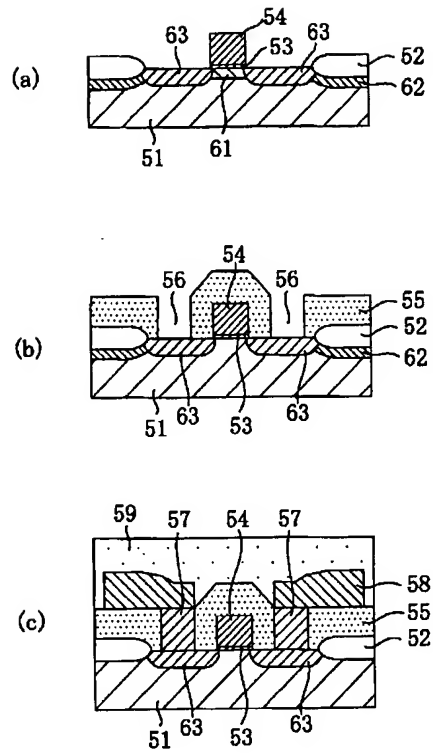
【図6】



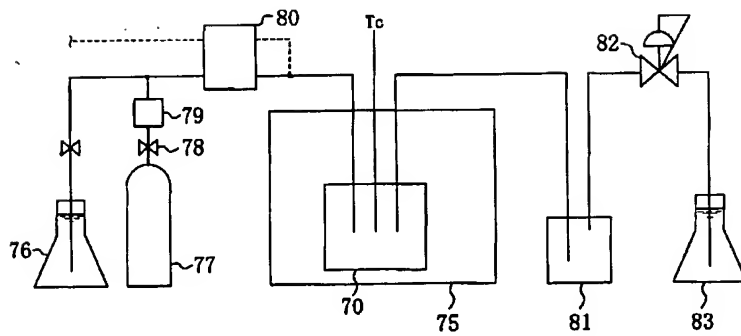
【図7】



【図8】

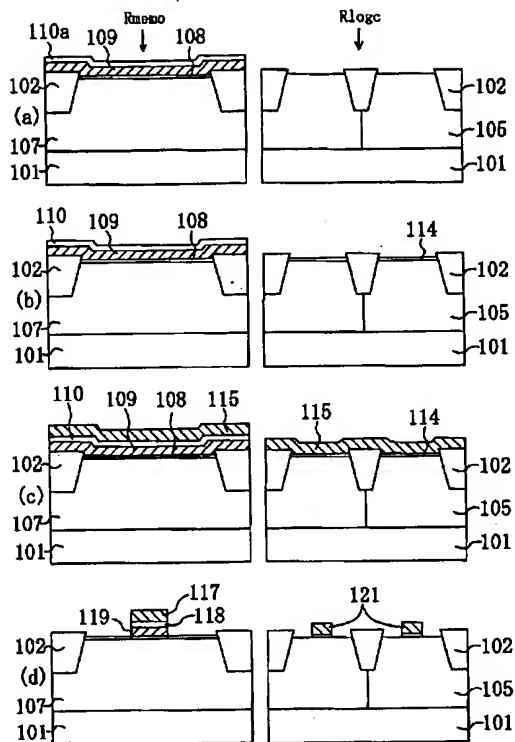


【図9】

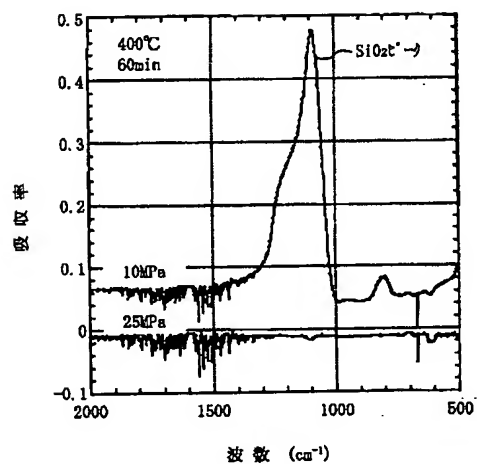




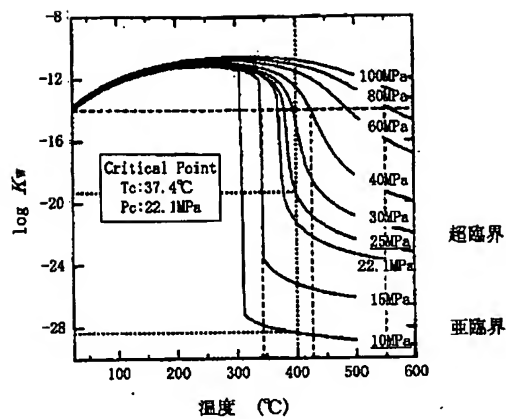
【図10】



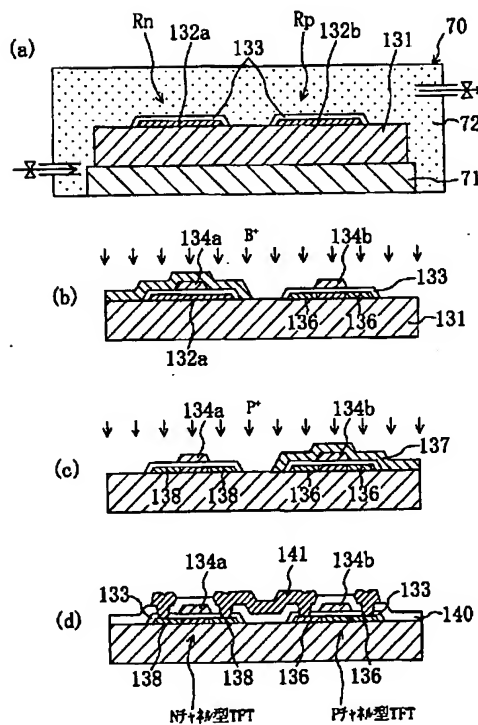
【図12】



【図11】



【図13】



【図 14】

